

(11)Publication number : 05-182683  
(43)Date of publication of application : 23.07.1993

H01M 8/06  
H01M 8/04

(72)Inventor : KAWANO MASAHIRO  
TOIDA TSUTOMU

<http://www19.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAXtaaB5DA405182683P1...> 2004/01/09

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182683

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/06	R		
	8/04	J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-59164

(22)出願日 平成3年(1991)3月22日

(71)出願人 000004411

日揮株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 川野 昌弘

愛知県半田市清城町2-5-8 清城コー

ポラス105

(72)発明者 戸井田 努

愛知県半田市清城町2-5-8 清城コー

ポラス201

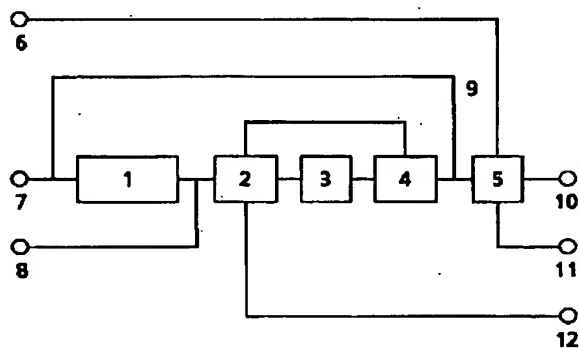
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 燃料電池による発電方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、長時間安定して、効率良く発電をすることができる燃料電池による発電方法に関するものである。

【構成】原料炭化水素を脱硫精製、水蒸気改質、一酸化炭素変成を経て製造される水素を、さらにPSA等により高純度に精製し、精製された水素ガスの一部を該燃料電池に供給し、他の一部を該脱硫精製工程に供給し、該高純度水素精製装置からのオフガスは該水蒸気改質工程の加熱用燃料として使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料炭化水素の脱硫精製、水蒸気改質、一酸化炭素変成を経て製造される水素を燃料とする、プロトン移動型燃料電池による発電方法において、該一酸化炭素変成工程からのガスをさらに高純度水素精製装置により処理し、精製された水素ガスの一部を該燃料電池に供給し、他の一部を該脱硫精製工程に供給することを特徴とする、燃料電池による発電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素を燃料として燃料電池発電を行い、電気又は電気と熱エネルギーとを供給する燃料電池発電に関するものである。とくに本発明は天然ガス、LPG、ナフサ、灯油等を改質・精製して得られる高純度水素を燃料として、プロトン移動型燃料電池で長期間、効率良く発電を行う方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】天然ガス、石油、石炭等限りあるエネルギー資源を効果的に使用し、なおかつ排ガスによる環境汚染を最小にする事が重要であり、それを実現する一つの方法として、燃料電池発電がある。燃料電池には、プロトン移動型燃料電池と酸化物イオン移動型燃料電池とがある。プロトン移動型燃料電池は、水素を含む燃料のみしか適用できないが、電池反応生成物は空気極側にできるという特徴がある。したがって、燃料ガスは生成水蒸気で希釈されないで、常に流動させておく必要がないので、適当なプロトン移動電極を選べば、装置がコンパクトになる利点がある。プロトン移動型電解質としては、通常、磷酸が使用され、例えば、通商産業省工業技術院のムーンライト計画においても、メタンを改質した $H_2$ 、 $CO_2$ 混合ガスを使用したモデルプラントでの実験が行われている。磷酸型燃料電池の場合は、作動温度が低いことや、一酸化炭素に弱いことのために、 $CO$ 変成をして一酸化炭素濃度を下げたり、冷却して過剰水蒸気を凝縮除去してから燃料（改質ガス）を燃料電池に供給することが行われている。即ち、実用的な燃料電池発電システムに利用される燃料電池には、二酸化炭素を多量に含有する燃料（改質ガス）が供給されている。したがって、従来の燃料電池発電システムでは、二酸化炭素除去は組み入れられていないし、原料炭化水素の水添脱硫用水素ガスは二酸化炭素を含有する水素ガス（改質ガス）をリサイクルして用いているか、系外より水素ガスを導入して用いている。プロトン移動型の燃料電池内では水素ガスが消費されて電気が発生するが、燃料（改質ガス）中の水素が $e^-$ を出し $H^+$ になって磷酸中を移動し、空気極で酸化され水蒸気になるので、燃料極側の水素濃度は、改質ガス中の水素が消費されただけ低下する。燃料電池としては、改質ガス中の水素の75%程度を発電に利用して、オフガスとして排出している。こ

れらのオフガスは改質炉の燃料として利用することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】原料炭化水素を水蒸気改質し、プロトン移動型燃料電池に供給し発電するシステムにおいて、次の問題がある。

① 天然ガス、LPG、ナフサ、灯油等燃料炭化水素が重質化すると、燃料の水添脱硫精製の困難性が増加してくる。燃料電池では連続運転時間が長いので、装置の性能を維持するためには、従来工業的に行われている水蒸気改質における水添脱硫と同等以上に、脱硫することが求められる。水添脱硫用水素ガスとして、改質ガスの一部をリサイクルして使用する場合には、酸化炭素による反応阻害が生じる。このため、原料炭化水素が重質化するとさらに脱硫が困難になり燃料電池発電システムに適する精製が出来なくなる。

② 燃料電池で改質ガスを消費し発電をすると、電池内の水素ガス分圧が低下し $CO_2$ 分圧が上昇し、起電力が低下する。起電力が低下することは、同じ水素を消費して発生する電力が低下する。即ち、発電効率が低下することになる。この二点を解決するのが本発明の課題である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は以上の課題を解決するため、鋭意研究を進めた結果、従来燃料電池に供給していた改質ガスを、さらに高純度水素精製装置により処理することにより、燃料電池の連続安定運転、水添脱硫の効率向上をはかれることを見だし本発明に至った。即ち本発明は、原料炭化水素の脱硫精製、水蒸気改質、一酸化炭素変成を経て製造される水素を燃料とするプロトン移動型燃料電池による発電方法において、該一酸化炭素変成工程からのガスをさらに高純度水素精製装置により処理し、精製された水素ガスの一部を該燃料電池に供給し、他の一部を該脱硫精製工程に供給することを特徴とする、燃料電池による発電方法を提供するのである。本発明は、上記のように構成したので次のような効果がえられる。即ち、水添脱硫、水蒸気改質、 $CO$ 変成、高純度水素精製、燃料電池という構成にし、改質ガスから二酸化炭素、一酸化炭素、メタンを高純度水素精製装置で吸着除去し、高純度水素を得て水添脱硫用に利用し、原料炭化水素の脱硫を行うことにより、原料炭化水素が重質化しても充分の脱硫度を維持する事が可能になる。また、高純度水素精製装置で得た高純度水素ガスをプロトン移動型燃料電池に供給し発電すると、水素は消費されても、生成水は空気極側に発生するので、燃料極の水素濃度は減少しない。したがって、燃料極の圧力を一定に保つように水素ガスを供給すれば、燃料電池内の水素分圧は低下しない。 $CO_2$ 分圧の上昇がなく、即ち、起電力の低下が無いので発電効率の低下が無い。水素の利用効率については、高純度水素精製装置の

水素収率は75%で、オフガスは改質炉の燃料に利用することができる。従来の燃料電池の水素利用率がやはり75%前後なので、利用効率については大きな相違はない。

【0005】図を参照して本発明をさらに詳細に説明する。図2は従来のプロトン移動型燃料電池一態様を示す図である。図2において、(7)は原料炭化水素の供給ラインであり、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油等が(1)の水添脱硫部に供給される。ここでは例えばCoMo系のような水添触媒を使用して、ライン(9)からの改質ガス中の水素で水添され、原料中の硫黄分をH<sub>2</sub>Sに変換し、ZnOで吸着、除去する。ライン(9)からの改質ガスの成分は、大部分が水素であるが、なおかなりの二酸化炭素、および少量の一酸化炭素、メタン等を含有している。脱硫された炭化水素ガスは、次に水蒸気とともに、高温水蒸気改質装置(2)に装入され、ここで炭化水素はNi等の改質触媒の下、高温で改質され、主として水素、一酸化炭素、二酸化炭素からなる成分となる。この水蒸気改質装置(2)の加熱源としては、燃料電池(5)からのオフガス(13)が使用される。水蒸気改質装置を出たガスは、次いで一酸化炭素変成装置(3)に入り、ここで一酸化炭素は水蒸気と反応して、水素および二酸化炭素に変換される。(3)の一酸化炭素変成装置を出たガスが従来のいわゆる改質ガスであり、これが燃料電池(5)に装入され発電に寄与するのである。以上のような従来の型の燃料電池においては、水素の発電への利用率は75%程度であり、未利用のオフガスは、ライン(13)を経て高温水蒸気改質装置(2)の加熱に利用される。このような従来の型の燃料電池においては、改質ガス中の一酸化炭素や二酸化炭素が脱硫触媒に吸着して、脱硫効果を阻害する結果、発電反応を阻害するので、長時間、連続的に発電を行うことはできない。図1は、本発明の方法の一態様を示す燃料電池の図である。図において、対応する数字は、従来法である図2の数字とそれぞれ対応する装置を示す。したがって、図1と図2との間の基本的な相違点は、(4)で示す高純度水素精製装置の有無である。本発明においては、この高純度水素精製装置により改質ガスから殆ど100%純度の水素を得ることができ、これの一部を燃料電池に装入して発電反応を行い、残余をライン(9)を経て水添脱硫装置(1)に戻す。本発明はこのような構成であるので、燃料電池への供給ガスには脱硫触媒に有害な一酸化炭素や二酸化炭素を殆ど含有しないので、40,000時間を超えるほどの長時間、連続安定操業を可能にする。また供給ガスはすべて発電反応に使用されるので、燃料極側からのオフガスも生成しない。

【0006】(PSAについて)本発明において使用する高純度水素精製方法としては、種々の方法が考えられる。例えば、圧力スイング吸着法(pressure swing adsorption、以下単にPSA法という。)、深冷分離法、

膜分離法等があるが、中でもPSA法が、精製水素の純度およびコストの面から最も好ましい。PSA法は、ガスに対する選択的吸着剤を充填した複数の塔からなり、吸着・減圧・脱着・加圧の各工程の組合わせにより、不純物を含有する原料ガスから高純度の水素ガスを得る方法である。PSA法には次のような特徴がある。即ち、

- 1) 広範囲の水素源から経済的に高純度水素(99.99%以上)が回収できる、
- 2) 広範囲の不純物(一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、炭化水素等)を除去せずに、そのまま処理できる、
- 3) 用役類が少なくすむ、
- 4) プロセスが安定しており信頼性が高い、等である。

【0007】(水添脱硫について)改質ガス中の二酸化炭素、一酸化炭素、メタンをPSAで吸着除去し、高純度水素を得て水添脱硫用に利用すると脱硫が容易になる事は公知である。炭化水素の水添脱硫において、水添用ガス中に一酸化炭素が存在すると、水添触媒上に一酸化炭素が強吸着するため、水添反応が著しく阻害されてしまう事が知られている。よって、一般的に水添用水素ガス製造装置では、改質ガス中の二酸化炭素を除去したガスを更にメタン化して一酸化炭素をppmオーダーまで削除してから水添脱硫装置へ供給している。都市ガス製造装置においては、プロセス内に高濃度水素を得られるところが無いので、酸化炭素を含有した水素ガスを水添用ガスとしてリサイクルして用いる例がある。この場合は、一酸化炭素による反応阻害や酸化炭素のメタン化反応の併発を防ぐ特殊な触媒を用いているが性能に限界があり、長時間連続して使用することはできない。燃料発電システム内には都市ガス製造装置と同様、高濃度水素の得られるところが無いので、酸化炭素を含有する水素ガスを水添用ガスとしてリサイクルしているが、天然ガス、LPGのごとき軽質炭化水素中の硫黄化合物は比較的容易に水添されるが、ナフサになると硫黄分は0.1~0.2ppm程度まで除去精製できるが、更に高度に脱硫するのは困難であった。燃料電池発電システムでは、触媒交換無しに運転できる時間が、通常の化学装置の4~5倍の40,000時間を目標にしているの、従来と同程度の脱硫では運転時間の長い分だけ、単位触媒量に対する硫黄蓄積量が多くなってしまうので、より高度の脱硫精製が必要である。酸化炭素を含みぬ水素ガスを用いて水添脱硫するとナフサ中の硫黄分でも0.02ppm程度に水添精製できることが判っていたが、燃料電池発電システム内に水添用ガスとして、高純度水素ガスを得るための装置を組み込むことは、考えられていなかった。何故ならば

- ① 燃料の炭化水素が比較的脱硫の容易な天然ガスを対象としていること、
- ② 従来の化学装置でも脱硫出来ているので、それをそのまま利用できると考え連続運転時間の長いことによる硫黄蓄積量の増大を考慮していないこと、

③ 燃料電池が改質ガスを、そのまま供給しても二酸化炭素による電解質の変質が無いので、更に改質ガスを精製する必要を感じなかったこと、  
等があったからであろう。

【0008】（燃料電池による発電反応）プロトン移動型磷酸燃料電池における起電力と燃料ガス、酸素ガス分圧との関係は次式で示される。

$$E = 1.14V + \ln [(P_{H_2}) * (P_{O_2})^{1/2} / (P_{H_2O})]$$

$P_{H_2}$  : 燃料極における分圧

$P_{O_2}$ 、 $P_{H_2O}$ : 空気極における分圧

水蒸気改質、CO変成、水蒸気の凝縮除去を経て得られ\*

表 1 ガスの組成 Vol%

	従来法			本発明法		
	入口	出口	平均	入口	出口	平均
	a	b	c	a	b	c
H <sub>2</sub>	73.05	40.40	56.73	100.00	100.00	100.00
CO <sub>2</sub>	21.78	48.16	34.97	0.00	0.00	0.00
CO	2.50	5.54	4.02	0.00	0.00	0.00
CH <sub>4</sub>	1.60	3.53	2.57	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O	1.07	2.37	1.74	0.00	0.00	0.00

【0010】この表から明らかなように、本発明によれば燃料電池入口から出口まで、水素分圧は高いので、燃料電池における起電力は高くなることが判る。一方、従来法では燃料電池入口での水素濃度が本発明の約75%と低く、しかも発電反応にともない水素分圧が減少する。電池内の平均水素分圧は本発明の60%にも低下していることが判る。発電量は、電圧×電流であり、電圧は上記した起電力である。電流は他の条件に関係無く水素消費量で決まってしまう。燃料電池の効率は、消費する水素量に対して、発生する電力の割合であるから、起電力の高い電池が効率が高いことになる。PSAで水素回収率は75%程度は可能な領域であり、PSAを組み込んだために水素回収率が低いこと水素利用率を低下させてしまうことはない。PSAのオフガスは従来法の燃料電池オフガスと同様に改質炉の燃料にするので、この面からの効率低下もないことになる。即ち、本発明の方法によれば起電力が高く、発電効率が高いことになる。以上の説明で水素濃度が即ち水素分圧であるかのように述べてきたが、これは燃料電池内の燃料圧力を一定に保つときに言えることである。本発明では燃料電池内の圧力を一定に保つ様に水素を供給する計装をするのも特長の一つである。従来法では燃料供給は使用電流量に比例して流量制御して行っている。従来法のごとく改質ガスを用いる場合、燃料電池内の圧力を一定に保っていても、内部のガス組成が変化し水素濃度が低下し二酸化炭素、一酸化炭素、メタンで圧力が保たれてしまい、新たな改質ガスの供給が出来なくなる。即ち従来の改質ガス供給型の燃料電池では、本発明のごとき圧力制御で燃料を供給できないのである。

【0011】

\* るガス組成（従来法）の例と、このガスをさらにPSAで処理して得られるガス組成の例を、表1に示した。表1において、入口aは燃料電池入口での組成であり、出口bは、このガス中の水素の75%を発電反応に利用した場合のオフガス組成を示し、表1cはa、bの平均値を示した。本発明においては、ガス中の不純物は実質的にゼロであるが、循環中に蓄積が進めば間欠的にブローする。

【0009】

10 【表1】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

比較例 1 （従来法による水添脱硫）

重質ナフサ（EP180℃、 $\rho = 0.12$ 、 $S = 160 \text{ ppm}$ ）を、CoMo系触媒を使用して、図2の一酸化炭素変成部からの水素含有ガスで水素添加した後、ZnOで硫化水素を除去して、脱硫ナフサを得た。使用した水素の純度は表1の従来法の入口aに示すとおり、73.97モル%であり、著量の酸化炭素等を含有していた。水素添加条件は、 $LHSV = 3$ 、温度350℃、圧力15 kg/cm<sup>2</sup> G、水素対炭化水素のモル比  $H_2/HC = 0.3$  であった。得られた脱硫ナフサについて硫黄の分析を行ったところ、 $S = 0.4 \text{ ppm}$  であった。

【0012】比較例 2 （従来法による改質ガスの製造）

比較例1で得られた脱硫ナフサを高温水蒸気改質装置にかけ（ $H_2O/C = 3$ 、圧力7 kg/cm<sup>2</sup> G、温度800℃）、次いで350℃で一酸化炭素変成装置にかけ改質ガスを得た。組成は表1（従来法、入口a）のとおりである。

【0013】実施例 1 （本発明方法による水添脱硫）

図1のように、一酸化炭素変成部からの水素含有ガスを高純度水素精製処理（PSA）し、これから得られた高純度水素ガスを使用する以外は、比較例1と同様にし、重質ナフサの水素添加・脱硫を行った。使用した高純度水素ガスは、表1の本発明法の入口aに示すとおり、水素100%であった。得られたナフサの硫黄分は $S = 0.05 \text{ ppm}$  であった。上記の比較例1および実施例1を対比すると、PSA処理による高純度水素ガスを

使用した水添脱硫においては、極めてすぐれた脱硫効果が得られることが判る。これらの理由としては、1) 使用した水素含有ガス中のCOやCO<sub>2</sub>が触媒に強く吸着して、水添反応を阻害すること、2) H<sub>2</sub>/HCを同じにしても、改質ガスで希釈されて、H<sub>2</sub>分圧が若干低いこと、3) 同じLHSVにしても、改質ガスにおいてはガス量が多く、若干GHSVが大きいこと、等が考えられるが、1) が主たる原因であろうと思われる。

【0014】実施例 2 (本発明方法による改質ガスの製造)

実施例1で得られた脱硫ナフサを高温水蒸気改質装置にかけ(H<sub>2</sub>O/C=3、圧力7kg/cm<sup>2</sup>G、温度800℃)、次いで350℃で一酸化炭素変成装置にかけ、さらにこれをPSA装置で処理し、純度100%の水素ガスを得た。

【0015】比較例 3 (従来法による燃料電池発電)

磷酸型燃料電池の燃料極側から比較例2で得られた水素含有ガスを1000Nm<sup>3</sup>/時、空気極側から空気を4000Nm<sup>3</sup>/時供給し、3kg/cm<sup>2</sup>G、180℃に保ち、発電を行い、200mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で0.6Vの起電力を得た。

【0016】実施例 3 (本発明法による燃料電池発電)

実施例2で得られた高純度水素ガス(H<sub>2</sub>100%)を使用した以外は、比較例3と同様にして発電を行い、200mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で0.7Vの起電力を得た。比較例3および実施例3から判るように、PSA処理した高純度水素ガスを使用した場合には、起電力を0.7Vに上げることができた。この原因としては、

1) 従来の水素ガスの場合には、ガス中のCOやCO<sub>2</sub>が電極触媒に吸着して発電反応を阻害すること、2) 従来  
の水素ガスの場合には、水素ガス濃度が約70%と低 \*

\*く、また発電反応で水素が消費されて、さらに分圧が下がること、等が考えられるが、1) が主たる原因であろう。

【0017】

【発明の効果】燃料炭化水素が重質化しても、水添脱硫用に高純度水素が利用できるので、脱硫が容易になり、より高度に脱硫精製出来るので、燃料電池発電システムに要求される長時間運転による、硫黄の蓄積による触媒活性低下を少なく出来る。燃料電池に入るガスは高純度ガスなので、電池入口から、出口まで水素分圧が一定でしかも高く維持できるので起電力が高く発電効率が高くなる。発電量に見合った水素ガスを供給するのが電流量とは関係無く、電池内圧力制御によって行える。

【図面の簡単な説明】

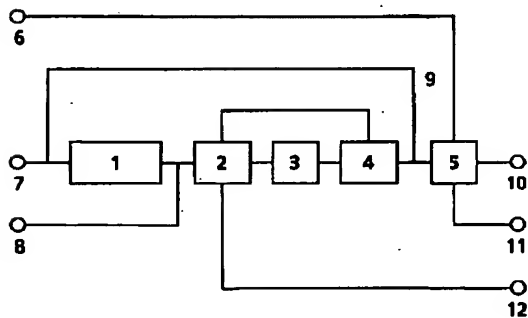
【図1】本発明の方法による燃料電池の一態様の系統図である。

【図2】従来の方法による燃料電池の一態様の系統図である。

【符号の説明】

1. 水添脱硫部
2. 水蒸気改質部
3. 一酸化炭素変成部
4. PSA部
5. 燃料電池
6. 空気
7. 燃料炭化水素
8. 水蒸気
9. 水素添加用ガス
10. 電気
11. 空気排ガス
12. 燃焼排ガス
13. オフガス

【図1】



【図2】

